

УДК 539.32,548.735,539.531

КП

№ держреєстрації

0116U0002621 Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової  
роботи д.ф.-м.н., проф.

\_\_\_\_\_ А.М.  
Чорноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ  
РОБОТУ

**ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ  
НАНОСТРУКТУРНИХ БОРИДНИХ, НІТРИДНИХ ТА  
БОРИДОНІТРИДНИХ ПЛІВОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ  
ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У МАШИНОБУДУВАННІ  
(проміжний)**

Начальник НДЧ

к.ф.-м.н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д.ф.-м.н, професор

О.Д. Погребняк

2016

Рукопис закінчено 24 грудня 2016 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою  
СумДУ протокол № 4 від 2016.12.23

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР

д.ф.-м.н, професор

(2016.12.23)

О.Д. Погребняк

(підрозділ 1.1, висновки)

Провідний науковий співробітник

д.ф.-м.н, доцент

(2016.12.23)

О.А.Гончаров

(підрозділ 2.1, 2.2, 2.3)

Старший науковий співробітник

д.ф.-м.н, с.н.с.

(2016.12.23)

В.І.Іващенко

(підрозділ 1.2)

Молодший науковий співробітник

к.ф.-м.н, професор

(2016.12.23)

Б.В.Лобода

(вступ, підрозділ 2.1)

Молодший науковий співробітник

к.ф.-м.н, доцент

(2016.12.23)

О.С.Кривець

(підрозділ 2.2)

Лаборант

(2016.12.23)

О.Д. Міхалєв

(вступ)

Інженер

(2016.12.23)

І.В.Шелест

(підрозділ 2.3)

## РЕФЕРАТ

Звіт: 36 с., 14 рисунків, 2 таблиці, 61 посилання.

Об'єкт дослідження: фізичні процеси при формуванні нанокристалічних, кластерних та аморфних плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів та їх взаємозв'язок з фізико-механічними характеристиками.

Предмет дослідження: закономірності формування структури, складу та властивостей плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів; з'ясування впливу розмірних ефектів на формування фізико-механічних властивостей наноструктурних боридних, нітридних та композиційних плівок перехідних металів.

У даному проміжному звіті основна частина складається з 2-х розділів. У них відображені результати роботи над виконанням теми протягом 2016 календарного року.

Метою роботи є дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних нітридних, боридних та боридонітридних плівок перехідних металів з заздалегідь заданими фізико-механічними та зносостійкими властивостями.

Звіт починається зі вступу, де наводиться загальна характеристика робіт за темою. У першому розділі докладно розглянуто дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних нітридних покриттів. Другий розділ містить в собі результати дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних боридних та боридонітридних плівок перехідних металів з заздалегідь заданими фізико-механічними та зносостійкими властивостями.

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ, НІТРИДИ ТА БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	5
ВСТУП .....	6
1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОДНО- ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ .....	8
1.1 Структура та властивості нітридних покриттів перехідних металів .....	8
1.2 Формування структури і властивостей багатокомпонентних і високоентропійних плівок нітридов перехідних металів.....	13
2 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ДИБОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.....	19
2.1 Закономірності формування структури плівок диборидів перехідних металів.....	19
2.2 Вплив структури на фізико-механічні характеристики плівок диборидів танталу .....	22
2.3 Ефект надтвердості плівок диборидів перехідних металів .....	26
ВИСНОВКИ .....	32
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	34

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

ПЕМ – просвічуюча електрона мікроскопія

PVD – фізичне осадження

ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія

Метод РЗР – метод резерфордівського зворотного розсіювання

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

МСТР – спектрометрія тліючого розряду

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЭМ – растрова електронна мікроскопія

P<sub>N</sub> – тиск робочого газу

U<sub>см</sub> – потенціал зміщення підкладки

*H* – твердість твердого тіла

*E* – модуль пружності твердого тіла

## ВСТУП

Захисні покриття, що отримані з тугоплавких сполук, тобто карбідів, нітридів і боридів перехідних металів III - IV груп періодичної системи в даний час активно досліджуються завдяки їх високим фізико-механічними характеристиками [1]. Використання цих покриттів в інструментальній промисловості і в електроніці стимулювало вивчення особливостей їх синтезу.

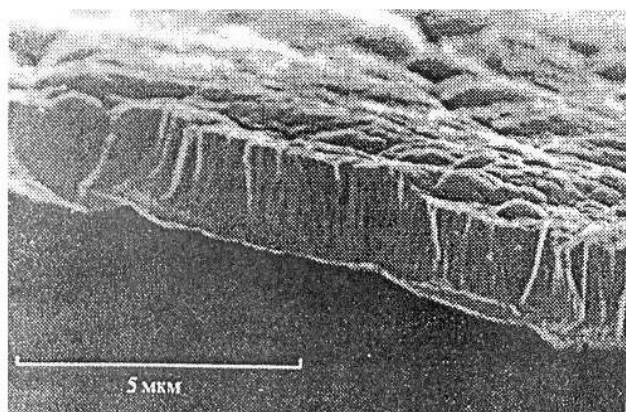
Внаслідок того, що сполуки даного класу мають високі температури плавлення, їх синтез у вигляді покриттів і плівок, в даний час, проводиться переважно методами іонного осадження: іонно-дуговим і магнетронним розпиленням [1, 2]. Магнетронне розпилення дозволяє використовувати катоди не тільки з металів і сплавів, а й з фаз впровадження (ФВ), а також неметалічних сполук, знижувати температуру підкладки до 100-200°C, а іноді і нижче, що значно розширює можливості отримання покриттів і плівок в аморфному і нанокристалічному станах, а також пересичених твердих розчинів. У багатьох випадках синтез покриттів (ФВ) супроводжується утворенням надстехіометричних сполук, тобто з надлишком неметалічних атомів, присутність яких можливе у всіх типах міжатомних проміжків [3].

У роботах [4, 5] виявлено особливості синтезу захисних покриттів з твердих і надтвердих матеріалів, тобто плівок карбідів, нітридів і боридів перехідних металів, які проявляються в залежності формування структури і відповідно властивостей плівок (твердості, модуля пружності, електроопору) від енергії падаючих іонів, незалежно від методу отримання плівок (вакуумно-дуговий метод, високочастотний (ВЧ) магнетронний метод, магнетронного розпилення на постійному струмі (ПС)).

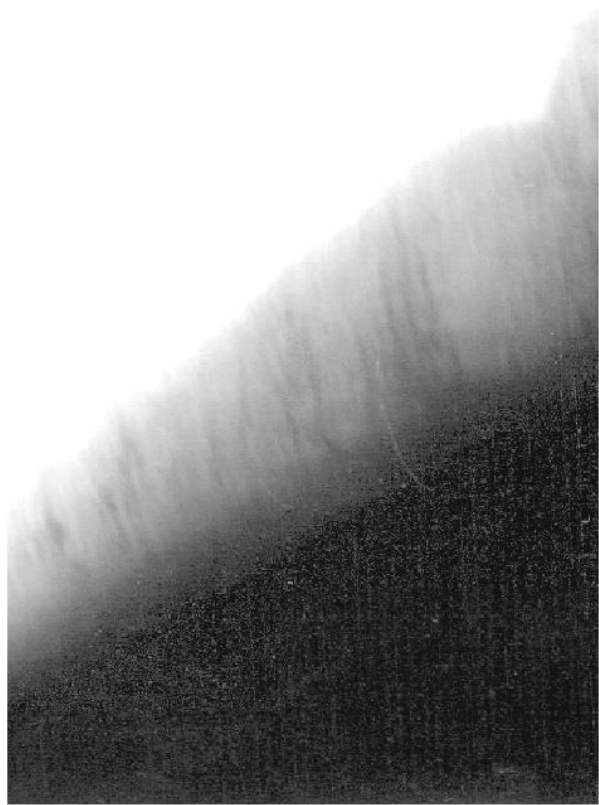
У плівках і покриттях з карбідів, нітридів і боридів перехідних металів в результаті зміни умов осадження (потенціалу зміщення, температури підкладки, тиску робочого газу і т.д.), може відбуватися формування текстури і утворення стовбчастої структури плівок. Причому карбідні і нітрідні покриття перехідних металів (TiN, TiC, HfN, HfC і ін.) при складах близьких до стехіометричних мають текстуру росту площиною (111) [6-10]. Добре вивчені тонкі покриття карбідів і

нітридів перехідних металів (особливо TiC, WC і TiN, WN) [11]. В той же час, практично не досліджені процеси формування багатокомпонентних і високоентропійних нітридних і боридних плівок.

Аналіз літературних даних показав, що для даного класу сполук мають місце загальні закономірності їх формування в плівковому стані - наявність (волокнистої) структури [2,4] (Рис. 1 а, б) і формування при цьому текстури росту. Для карбідних і нітридних покриттів перехідних металів мають місце два можливих напрямки зростання  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 100 \rangle$ , для диборидів перехідних металів таким є  $\langle 0001 \rangle$ . Дані особливості формування плівкових сполук визначаються їх структурними особливостями, які залежать від умов отримання синтезованих покриттів.



а



б

Рисунок 1 – Поверхня зламу плівки TiN отриманої методом магнетронного неактивного розпилення в постійному струмі (МНРПС) (а); злам плівки зі стовбчастою структурою TaB<sub>2</sub> (б).

# **1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОДНО- ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

## **1.1 Структура та властивості нітридних покриттів перехідних металів**

У розглянутих нітридних покриттях перехідних металів проявляється закономірність в утворенні структури «типу NaCl» з переважною орієнтацією і формуванням стовбчастої структури.

У роботах [6,7] досліджувалися вплив товщини покриття і парціального тиску азоту при розпилюванні мішені TiN на формування структури і текстури зростання плівок нітриду титану. Досліджено процес [6] зміни переважної орієнтації з товщиною плівки і вплив енергії деформації на зміну критичної товщини для TiN тонких плівок. При збільшенні товщини плівки TiN, краща орієнтація поступово змінюється від (200) до (111). Значення критичної товщини було оцінено по їх рентгенівським дифракційним картинам, а результат був підтверджений ПЕМ поперечного перерізу. При збільшенні ВЧ потужності або зсуву підкладки, а також при зниженні робочого тиску, критична товщина монотонно зменшується за рахунок зниження енергії деформації в одиниці об'єму. Ці результати показують, що переважна орієнтація тонкої плівки TiN викликається рушійною силою, яка прагне до мінімуму загальної енергії, що складається з поверхневої енергії і енергії деформації. В роботі [7] розглядається вплив парціального тиску азоту на переважну орієнтацію тонкої плівки TiN, вирощеної методом ВЧ напилення. Результати показали, що збільшення парціального тиску азоту зменшує енергію деформації, накопичену в TiN плівці, за рахунок зменшення потоку більш високої енергії бомбардують частинок в ході процесу розпилення і призводить до зміни переважної орієнтації плівки від (111) до (200) площині.

Досліджено структуру та залишкові напруги методом дифракції рентгенівських променів (XRD) для трьох різних систем нітридних покриттів (TiN або (Ti, Cr) N моношарових і TiN/Ti двошарових), осаджених методом реактивного напилення на нержавіючу сталь AISI 304 [8]. Зміна типу текстури



(111) TiN на (200)  $Ti_xCr_{1-x}N$  з підвищенням тиску азоту  $P_N$  автори пов'язують з розмірним фактором нанослойної структури, в якій чередуються  $Ti_xCr_{1-x}N$  і  $\beta$ -(CrTi) $_2N$ -шари, і зі зміною механізму релаксації макронапружень  $\sigma$ , що виникають в процесі зародження і зростання шарів в умовах заміщення частини атомів Ti атомами Cr в ГЦК - решітці TiN [9]. Таким чином, відбувається утворення нітриду титану достехіометричного складу, і структура плівок, що формуються, залежить від нестачі або надлишку азоту, так як цим визначається утворення переважного хімічного зв'язку. Для атома азоту конфігурація  $1s^22s^22p^3$  є стійким станом (з найменшою енергією) і відповідає конфігурації, де всі р-електрони займають різні орбіталі, що при складі близькому до стехіометричного призводить до утворення  $sp^3$ -зв'язків і спрямованого ковалентного зв'язку з орієнтацією  $\langle 111 \rangle$ . Тому, для нітридів перехідних металів структурного типу NaCl (TiN, HfN, CrN) відбувається формування текстури найбільш упакованих площин (200), або (111), в залежності від процентного співвідношення азоту [10].

Докладні дослідження нітридів перехідних металів описані в роботах J. Musila зі співавторами [11]. У монографії досліджено вплив потенціалу зміщення і температури підкладки, тобто питомої енергії, що виділяється на підкладці на формування структури покриттів нітридів перехідних металів. Помічено, що при парціальному тиску азоту  $(0,3 \div 0,4) \frac{P_{N_2}}{P_{Ar}}$  формуються покриття TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією (200). При цьому нанотвердість таких плівок становить  $\sim 34,6$  ГПа, при тиску азоту  $(0,2 \div 0,3) \frac{P_{N_2}}{P_{Ar}}$  формується плівка TiN з переважною орієнтацією (111), причому твердість такого покриття складає  $\sim 36,1$  ГПа. Таким чином, при низькому тиску азоту  $(0,2 \div 0,3) \frac{P_{N_2}}{P_{Ar}}$  відбувається переважне формування нітридів перехідних металів площиною (111), при збільшенні процентного співвідношення азоту відбувається зміна орієнтації на (200). В роботі [12] автори спостерігали зміни орієнтації (111) і (200) в залежності від тиску азоту і температури підкладки. Цікаво, що при температурі підкладки  $600^\circ C$  відмічено формування текстури у напрямку  $\langle 100 \rangle$  при більш низькому

тиску азоту, ніж в роботах [4-6]. Тобто, що переважна орієнтація залежить в основному від енергетичних умов формування покриття, які є визначальними при формуванні структури та електронної структури одержуваного покриття.

Аналізуючи наведені результати досліджень плівок нітридів перехідних металів зі структурою NaCl можна зробити висновок, що покриття формуються переважно з текстурою росту (111) або (200), або і того й іншого [12] і мають стовбчасту (волокнисту) структуру, і високі залишкові напруги. У роботах [13-16] аналізується вплив кінетики росту, морфології і залишкових напружень на формування орієнтації плівок нітридів перехідних металів. Відповідно до робіт [13-16], кінетичні чинники (анізотропія поверхневих коефіцієнтів дифузії, рухливість адатомів і ударно каскадні ефекти) впливають на переважний напрямок росту. З одного боку, площина (111) є площиною найбільш щільної упаковки для NaCl структури, в той же час площина (200) є найбільш відкритим напрямком каналоутворення. Тому, площина (200) має більш високу ймовірність існування, ніж площина (111) (анізотропія ударного ефекту). З іншого боку дифузія адатомів металу на поверхні (111) менше ніж на поверхні (200), тому адатоми на площинах (200) можуть бути включені (введені) в площину (111). Отже з'являється переважний напрямок (111). При цьому, покриття нітридів перехідних металів, що володіють стовбчастою структурою і текстурою росту (111) або (200), як показують літературні дані, мають більш високі фізико-механічні характеристики [17], в порівнянні з покриттями, що такою структурою не володіють.

Аналізуючи літературні дані для карбідів перехідних металів [18,19] можна зробити висновок, що при певних енергетичних умовах відбувається формування текстури і стовбчастої структури, як і при формуванні нітридних покриттів перехідних металів. Причому тип і досконалість переважної орієнтації плівки WC [19] зі структурою NaCl залежить від швидкості осадження, і відповідно від енергії і частки падаючих частинок в іонізованому стані. При швидкості осадження  $w = 0,4 - 0,5$  нм/с спостерігалася стовбчаста структура [111], при збільшенні швидкості більше 0,5 нм/с спостерігалася текстура [100], що відповідає одній з найбільш щільно-упакованих площин, аналогічно як і для покриттів нітриду металів.

В роботі [20] проведено дослідження та порівняльний аналіз формування нітридів і карбідів Ti, Al, Zr. Показано, що нітриди і карбіди Ti, Zr та Al мають структуру NaCl і формуються переважно площиною (111). На рисунку 2 зображені дифрактограми карбіду титану (параметри осадження: реактивний газ -  $C_2H_2$ , тиск -  $4 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-2}$  і більше 100 В), на яких ми можемо спостерігати різні дифракційні піки в залежності від типу газу, що подається в камеру (ацетилен або метан).

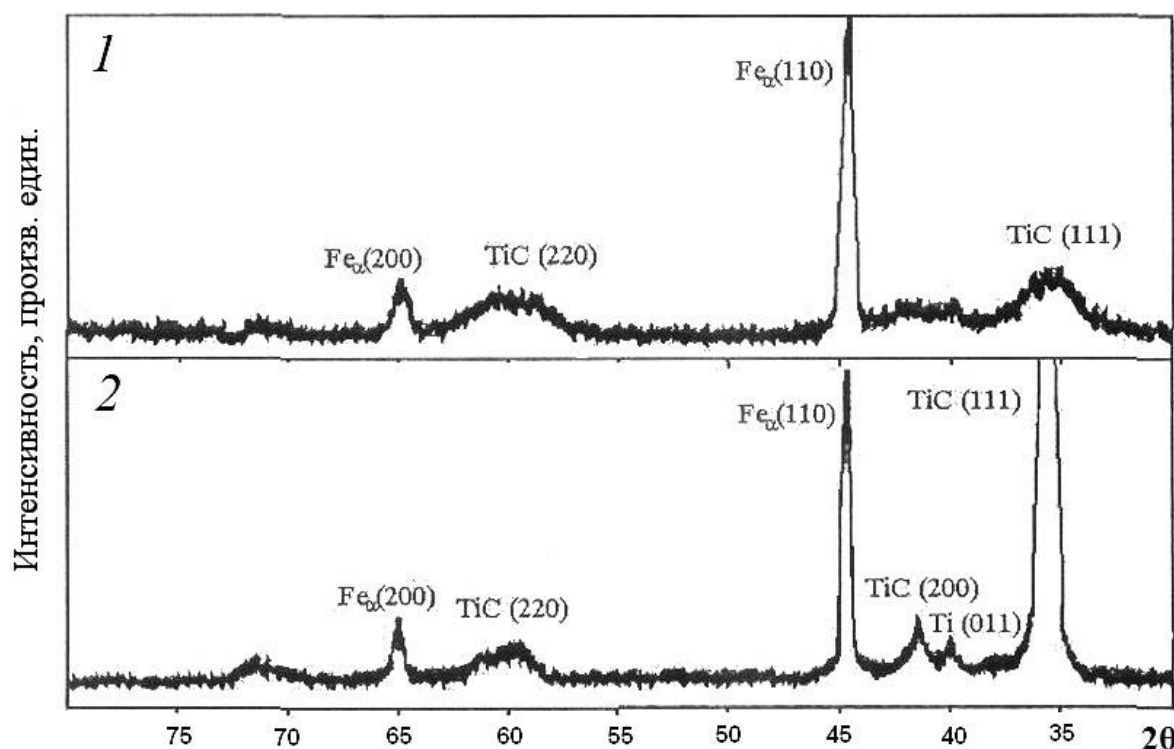


Рисунок 2 – Дифрактограми плівки карбіду титану: 1  $C_2H_2$ ; 2 -  $CH_4$ .

На рис. 2-1 представлена дифрактограма плівки TiC, що отримана з використанням робочого газу  $C_2H_2$ , на якій видно два піки (220) і (111). При подачі в робочу камеру  $CH_4$  (рис.2-2) пік (111) стає переважним, дифракційний пік (220) залишається без змін, починає рости пік (200). Це свідчить про те, що формування переважної орієнтація зростання плівки TiC залежить як від температури, так і від реакційної газової суміші, що знаходиться в робочій камері.

На рис. 3 представлена дифрактограма  $(Ti,Al)N$  покриттів, на якій спостерігаються зміни інтенсивності дифракційного піку (111)  $(Ti,Al)N$  зі зростанням струму в катоді Ti. Для  $(Ti,Al)N$  на рис.3-1 (при  $I = 90A$ ) чітко видно переважний пік (111) і слабкий пік (220) для нітриду титану. На рис.3-2 видно, що

при зниженні сили струму до  $I = 50\text{A}$  величина піку (111) знижується, пік (220) зовсім пропадає, що свідчить про залежність орієнтації росту плівок від сили струму. Проаналізувавши два випадки зміни дифракційних піків для карбіду титану і нітриду титану, можна зробити висновок про подібність структурних особливостей формування нітридів і карбідів перехідних металів.

В роботі [21] показана залежність формування структури і текстури зростання плівок TiC від кількості імпульсів (10,20,30) при використанні пристрою фокусування щільної плазми, що також підтверджує залежність формування наноструктурних плівок з переважною орієнтацією від певних енергетичних умов.

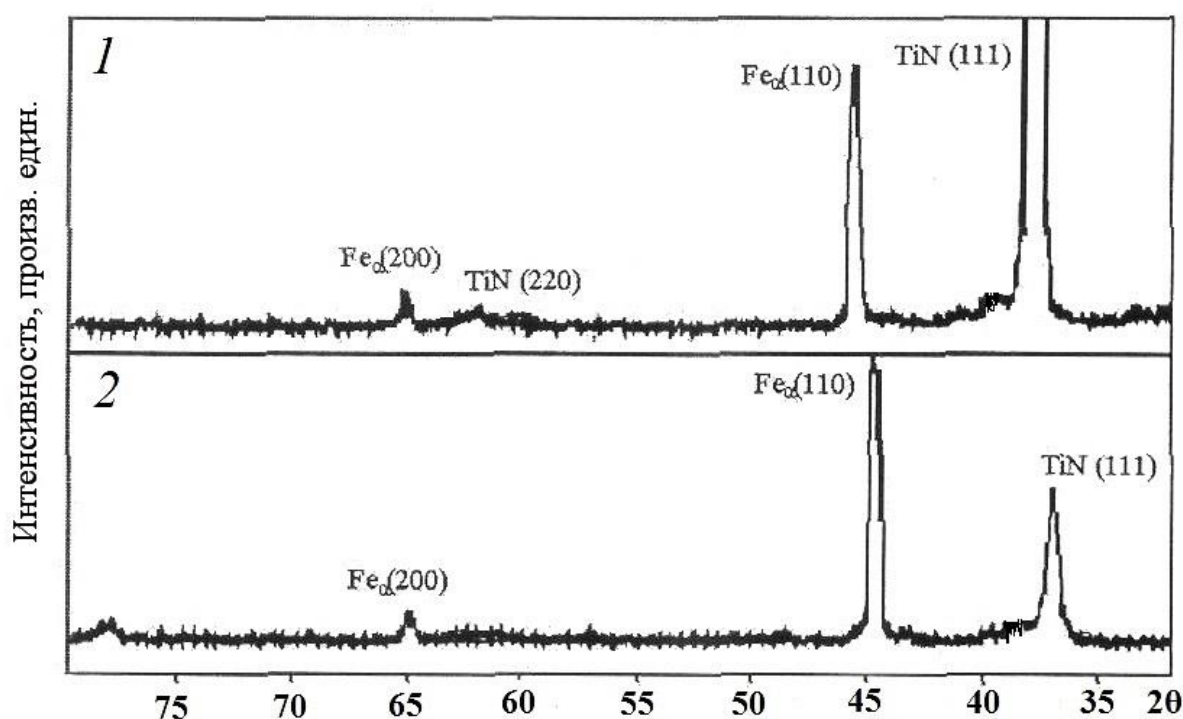


Рисунок 3 – Дифрактограми плівок (Ti,Al)N: 1 -  $I_{\text{Ti}} = 90\text{A}$ ; 2 -  $I_{\text{Ti}} = 90\text{A}$ .

У монографії [22] детально досліджено вплив умов синтезу (суміш газів, температура підкладки і вплив легуючих елементів) на формування структури карбідів перехідних металів. На рис. 4 показано вплив легуючих елементів на формування структури  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{C}$ . Рисунок наочно ілюструє, що переважна орієнтація (111) при збільшенні вмісту легуючого елемента (x) переходить в структуру (200), але не лінійно. Даний процес досягає свого максимуму при  $x = 0,51$  вмісту легуючого елемента (Fe).

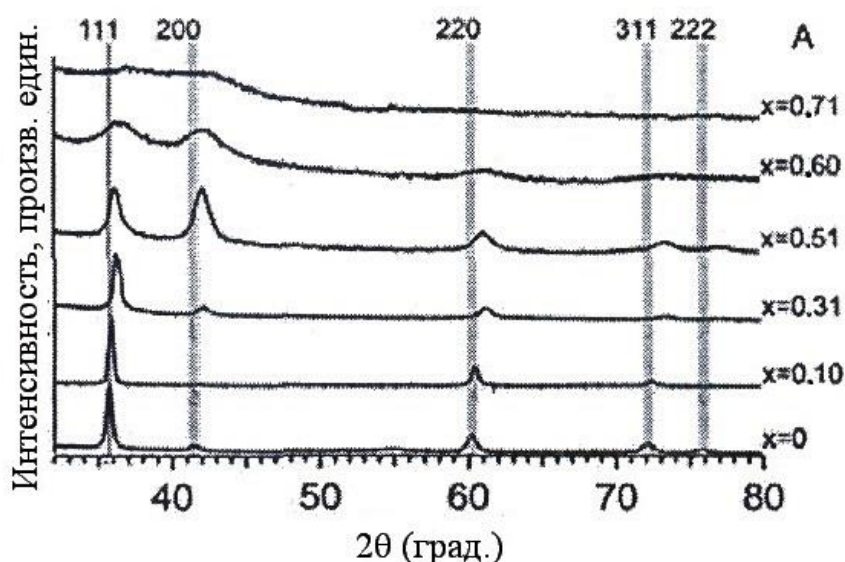


Рисунок 4 – Дифрактограми плівок з різним вмістом легуючих елементів.

## 1.2 Формування структури і властивостей багатокомпонентних і високоентропійних плівок нітридов перехідних металів

Особливості формування структури нітридних плівок розглянуті для трикомпонентних систем Me-Si-N в роботах Musila [23-28], для чотирехкомпонентних Zr-Ti-Si-N і Ti-Hf-Si-N покриттів в роботах [29-33].

В роботі [29] досліджувалися структура і механічні властивості покриттів Zr-Ti-Si-N, що отримані при розпилюванні мішені Zr-Ti-Si (Zr - 92%, Ti - 3,9%, Si - 4,1%) і (Zr - 64,2%, Ti - 32,1%, Si - 3,7%) з використанням вакуумно-дугового джерела «Булат-6». Показано, що при зміні тиску газу від 0,3 Па до 0,7 Па і потенціалі зміщення -100 - -200 В відбувається формування текстури росту площиною (111) (Zr,Ti)N з різним ступенем текстурування (Рис. 5 а, б, в) [29]. У всьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зміщення (-100 і -200 В), нанесених на сталеву підкладку, по рентгенодіфрактометричним спектрами явно визначаються дифрактаційні рефлекси, що відносяться до твердого розчину (Zr,Ti)N на основі ZrN з кубічною ґраткою типу NaCl. Підвищення потенціалу зміщення від -100 та -200 В призводить до появи та посилення текстури росту з площиною (111) паралельно поверхні. Найбільш сильна текстура при -200 В і тиску 0,3 Па.

Як і для попередньої серії зразків у всьому дослідженому інтервалі тисків і

потенціалів зміщення (-100 і -200 В), нанесених на сталеву підкладку, по рентгендифрактометричним спектрами явно визначаються дифракційні рефлекси, що пов'язані з твердого розчину (Zr, Ti) N на основі ZrN з кубічно ґраткою типу NaCl. Підвищення потенціалу зміщення від -100 та -200 В призводить до появи і підсилення текстури росту з площиною (111) паралельної поверхні. Найбільш сильна текстура при -200 В і тиску 0,3 Па. У разі більш високого тиску 0,6 Па в разі потенціалу зміщення -200 В відбувається формування другої осі текстури (220).

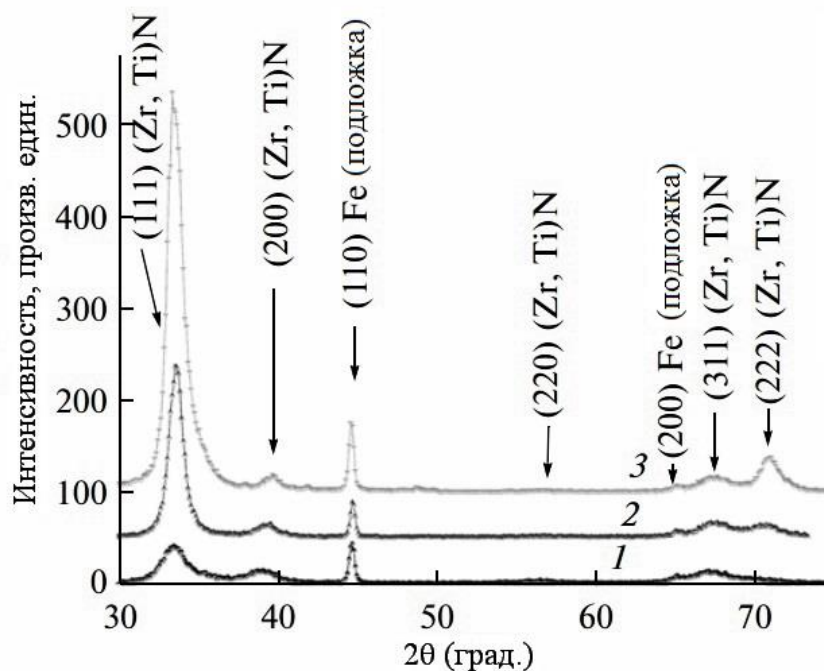


Рисунок 5 (а) – Ділянки дифракційних спектрів покриттів серії 1 (з невеликим вмістом титану): (1)  $U = -100$  В,  $P = 0.3$  Па; (2)  $U = -200$  В,  $P = 0.7$  Па; і (3)  $U = -200$  В,  $P = 0.3$  Па (а) [25]

Визначені методом апроксимації середні розміри кристаліта (Ti,Zr) N твердого розчину в цій серії зразків змінилися від 38 нм для  $U = -100$  В,  $P = 0,3$  Па і 55 нм для  $U = -200$  В,  $P = 0,7$  Па до 75 нм для  $U = -200$  В,  $P = 0,3$  Па.

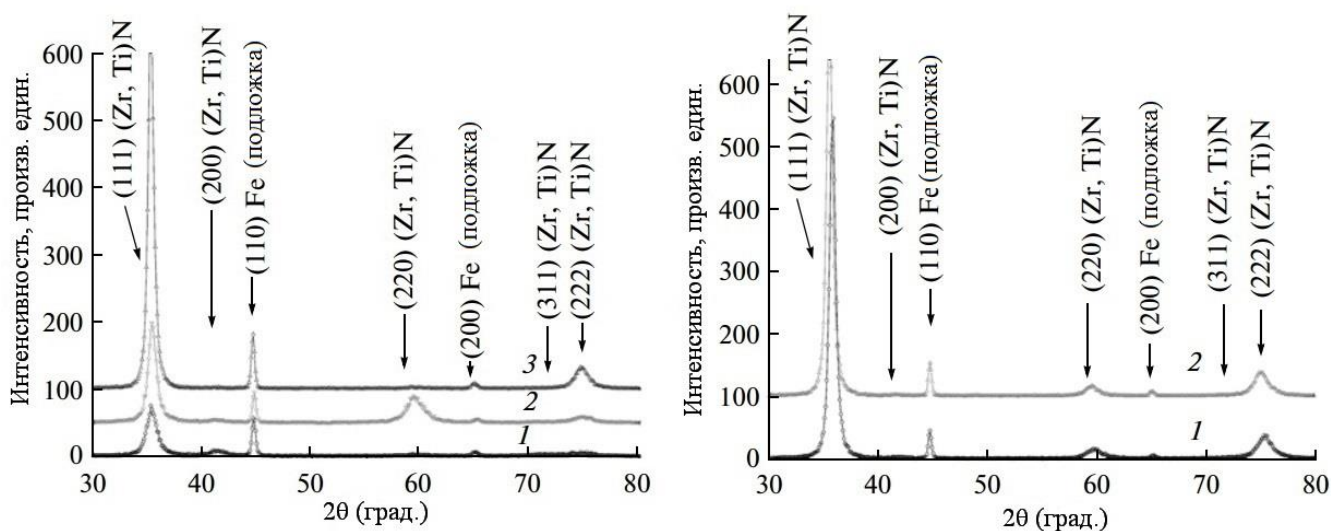


Рисунок 5 (б, в) – Ділянки дифракційних спектрів покриттів серії 2 (з невеликим вмістом титану (з великим вмістом титану): (1)  $U = -100$  В,  $P = 0.3$  Па; (2)  $U = -200$  В,  $P = 0.7$  Па; і (3)  $U = -200$  В,  $P = 0.3$  Па (б), ділянки дифракційних спектрів покриттів серії 3 (з великим вмістом титану і сепарації іонно-плазмового потоку) при  $U = -200$  В: (1)  $P = 0.1$  Па і (2)  $0.8$  Па (в) [25]

В усьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зміщення ( $-100$  і  $-200$  В), по рентгендифрактометричним спектрами в плівках мікронної товщини виявляються кристаліти  $(Zr, Ti)N$  твердого розчину на основі кубічної решітки типу NaCl. Розміри кристалітів знаходяться в нанометровому діапазоні і складають  $25...75$  нм. Підвищенню розмірів кристалітів в напрямку падіння плівкоутворюючих частинок (перпендикулярно площині зростання) сприяє підвищення потенціалу зміщення від  $-100$  до  $-200$  В. Таке збільшення розмірів корелює з появою текстури зростання кристалітів  $[111]$ . Збільшення текстурованості плівок призводить до підвищення їх твердості.

Таким чином, розмір утворюваних кристалітів залежить від прикладеного потенціалу зміщення і змінюється в межах  $25-85$  нм. При цьому нанотвердість плівки, що виміряна за допомогою індентора Berkovicha, становила  $33-37$  ГПа.

Цими ж авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі  $Ti-Hf-Si-N$  [30]. Плівки осаджали зі спеченого катода  $Ti-Hf-Si$  при різних тисках азоту і різних потенціалах зміщення.



Рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в осадженому покритті утворюються або одна фаза твердого розчину заміщення  $(\text{Ti,Hf})\text{N}$  з текстурою зростання переважно площиною  $(200)$ , або дві фази:  $(\text{Ti,Hf})\text{N}$  - твердий розчин і  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  квазіаморфна фаза (розмиті піки слабкої інтенсивності присутні на дифракційному спектрі в інтервалі кутів  $2\theta = 40\text{--}60^\circ$  відносяться до спектру піків  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  фази (Рис. 6, крива 3)). Залежно від потенціалу зміщення, що подається на підкладку, виявлені зміни розміру нанозерен від 3.9 до 10 нм, що призводило до значної зміни нанотвердості (від 37.4 до  $48.6 \pm 1.2$  ГПа).

При дослідженні покриттів  $\text{Ti-Hf-Si-N}$  відзначено, що в залежності від співвідношення  $\text{Hf/Ti}$  змінюється ступінь текстури. При цьому визначальний вплив має текстура  $(200)$   $(\text{Ti,Hf})\text{N}$  (Рис. 6) [30].

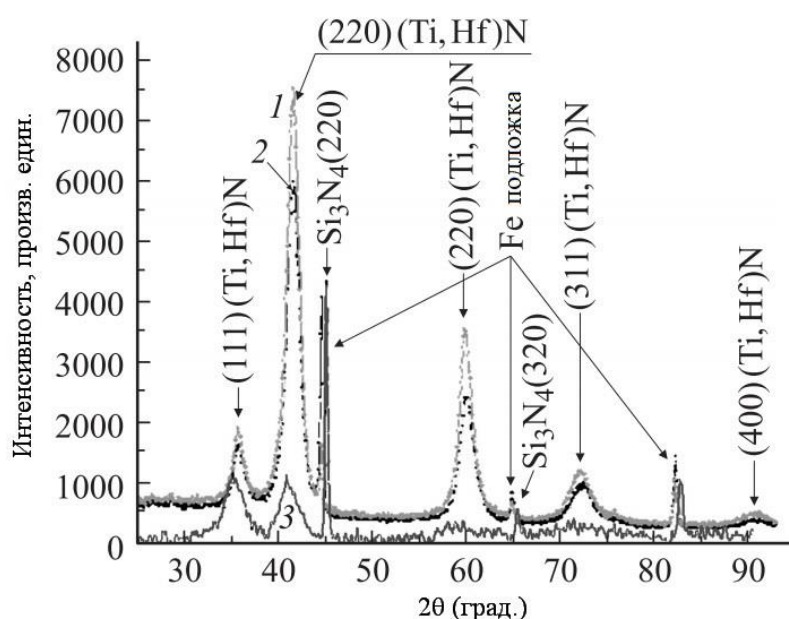


Рисунок 6 – Дифракційні спектри покриттів  $\text{Ti-Hf-Si-N}$ , що отримані для двох серій зразків: крива 1 - зразок №10 (серія 2), крива 2 - зразок №11 (серія 2), крива 3 - зразок №28 (серія 3) [26]

У продовженні досліджень [31] при розпилюванні  $\text{Zr-Ti-Si}$  мішеней в атмосфері азоту за допомогою ВЧ-магнетронного методу відбувається формування  $\text{Ti-Zr-Si-N}$  покриттів. Формується твердий розчин  $(\text{Zr,Ti})\text{N}$  з текстурою росту



площиною (111), як показано на рис. 7 (крива 1). Проведені дослідження термостабільності показали (Рис. 7 (крива 2)), що відпал у вакуумі при  $T = 1180^\circ\text{C}$  протягом 30 хв призводить до розширення дифракційного піку  $(\text{Zr,Ti})\text{N}$  (111) і появи слідів оксидів  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , і фази  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (200).

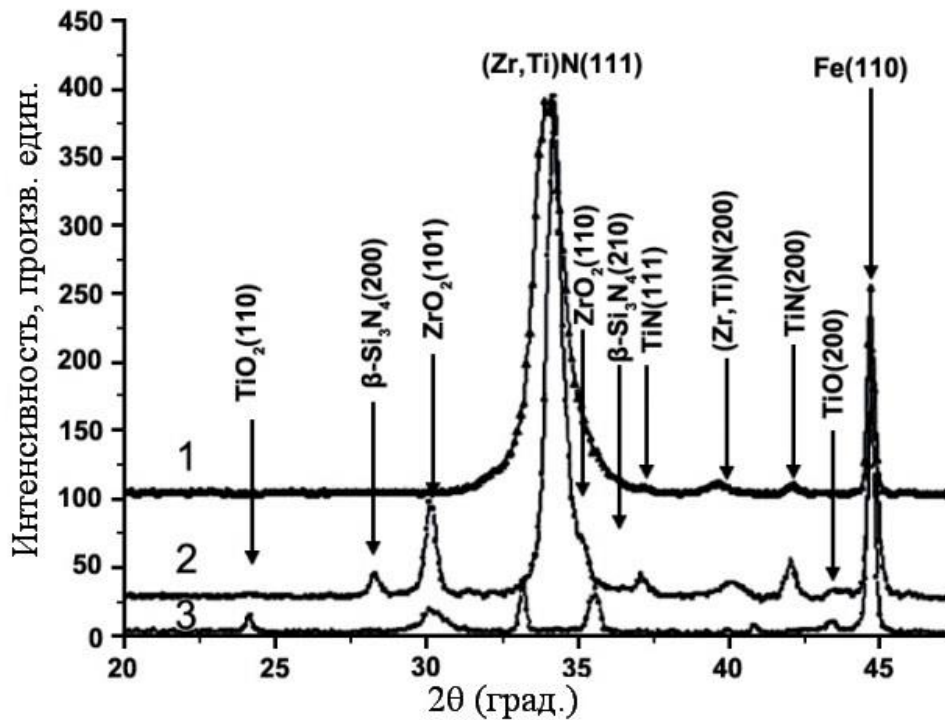


Рисунок 7 – Рентгенограма конденсатів системи Zr-Ti-Si-N після осадження (1) після 30 хв відпалу в вакуумі, (2) відпал  $T_{\text{ан}} = 1180^\circ\text{C}$ , (3) відпал на повітрі  $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$ . Три не зазначених піки - це оксид ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в підкладці Fe.

Надалі були проведені дослідження структури і механічних властивостей багатокомпонентних покриттів  $\text{TiAlCrYN}$ ,  $\text{TiAlSiCuN}$  і ін. [32-33]. Показано [32], що при синтезі Ti-Zr-Si-N-покриттів відбувається формування текстури зростання  $(\text{Zr,Ti})\text{N}$  (111) з розміром кристалітів 10-12 нм. При цьому відзначається збільшення твердості до 40,86 ГПа в порівнянні з однокомпонентними  $\text{TiN}$  і  $\text{ZrN}$  (36 ГПа). Відповідна тенденція зберігається для високоентропійних багатокомпонентних покриттів  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ , відбувається формування текстури (111) (Рис. 8) в залежності від умов розпилення. Значення твердості високоентропійних покриттів збільшується до 44,3 ГПа, що, на наш погляд, пов'язано з особливостями

формування при цьому електронної структури.

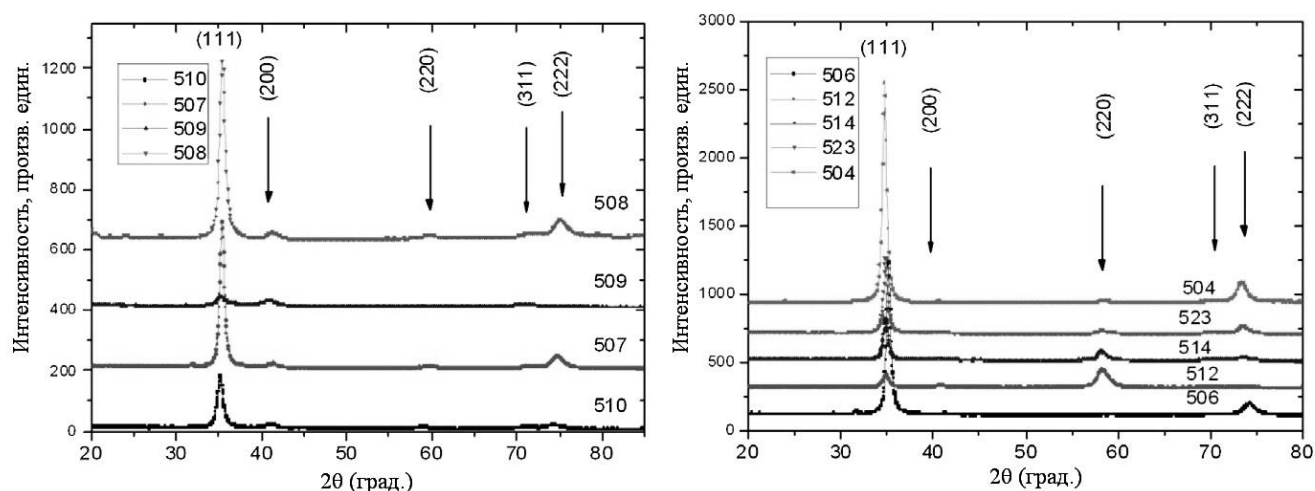


Рисунок 8 – Результати дифракційного аналізу для зразків серії 2.

Таким чином, на підставі проведеного аналізу отриманих експериментальних даних [32-33] можна зробити висновок про те, що високоентропійні плівки, що володіють текстурою росту (111), мають більш високі фізико-механічні характеристики в порівнянні з плівками, що такої структури не мають.

Як узагальнення по спостережуваному переважного зростання кристалітів в конденсаті можна відзначити, що формування текстури (111) знаходить наступне пояснення: утворення текстури (111) в решітці типу NaCl (металева ГЦК грати і неметалеві атоми в октаедричних міждовузлях) визначається з одного боку тим, що такі площини в цьому типі решітки є найбільш щільноупакованими (з найбільшою ретикулярної щільністю) однотипними за елементним складом, тобто складаються лише з атомів металу і (або) неметаллу шляхом їх чергування. Тому при досить високій рухливості атомів цього достатньо, щоб в процесі конденсації відбувалося розшарування і утворення щільноупакованих (111) площин на поверхні зростання. Такий процес посилюється зі збільшенням енергетичного фактора при підвищенні потенціалу зміщення і невисокому тиску робочої атмосфери, що дозволяє зменшити витрати енергії в міжелектродному проміжку на зіткнення.

## 2 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ДИБОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

### 2.1 Закономірності формування структури плівок диборидів перехідних металів

При формуванні плівок диборидів перехідних металів ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{VB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$  і ін.) помічений широкий спектр структурних станів від аморфного до нанокристалічного стовбчастого, з текстурою росту площиною (00.1), [34-41] (Рис.9 а, б, в, г) [51]. При цьому ступінь текстури в роботах різних авторів змінювалася дуже істотно, що вказувало на відмінність умов отримання плівок.

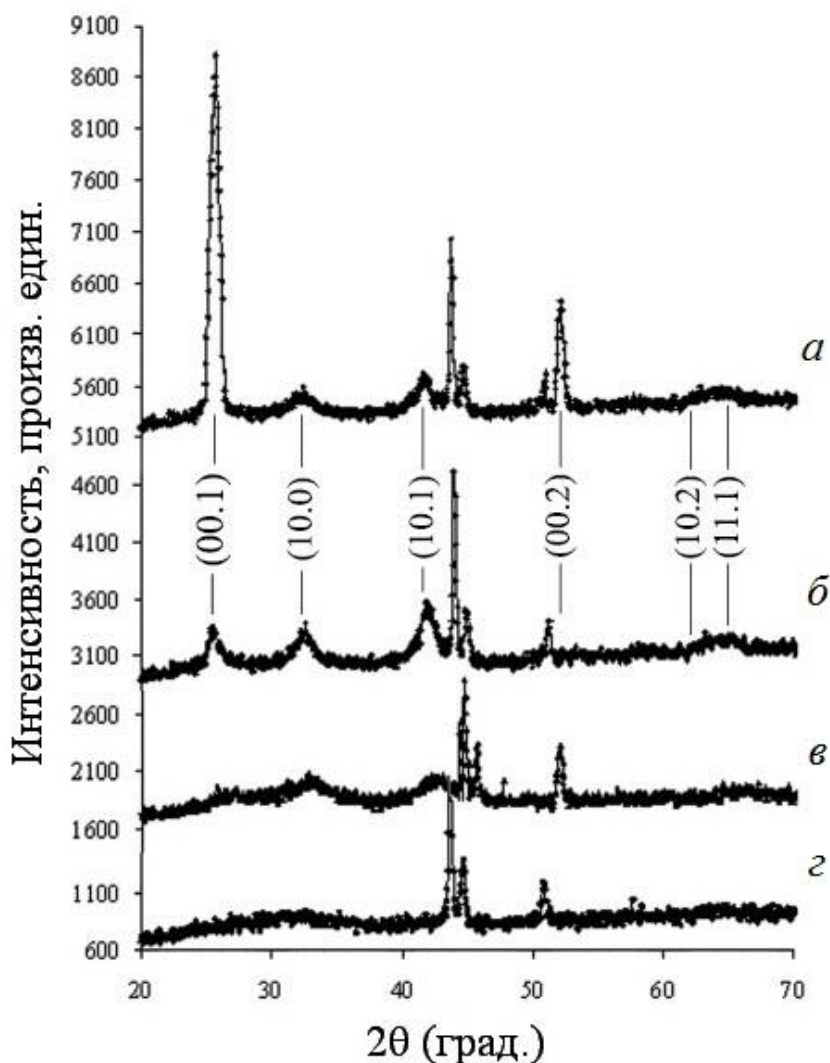


Рисунок 9 – Дифрактограми плівок  $\text{HfB}_2$ : наноструктурна сильнотекстурована (а), наноструктурна слаботекстурована (б), наноструктурна (в), аморфноподібна (г).

Цікавість до формування текстури (00.1) для плівок диборидів перехідних металів обумовла тим, що плівки, які мають таку текстуру і стовбчасту структуру за своїми фізико-механічними характеристиками перевершують, як правило, аналогічні плівки, які такою структурою не володіють. Даний факт для плівок  $\text{TiB}_2$  був відзначений Н. Holleck [42] ще в 1986 році. Наприклад, для плівок  $\text{TiB}_2$ , що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) автори [43] отримали твердість  $\sim 70$  ГПа, що в 2 рази вище, ніж для масивного стану ( $\sim 33,7$  ГПа [46]). Крім того, автори в роботі [43] досліджують вплив ступеня текстури (по площині (00.1)) на твердість отриманих плівок. Значення твердості змінювалися від 59 до 77 ГПа і мали максимальне значення у плівок з більш досконалої текстурою. На наш погляд, отримані значення є дещо завищеними, проте якісно вони збігаються з даними інших авторів. У роботах [44,45] автори звертали увагу на формування слабо вираженою стовбчастої структури в плівках  $\text{TiB}_2$ , без освіти текстури (00.1). При цьому твердість плівок була досить висока і становила  $\sim 35 \div 40$  ГПа при модулі пружності  $350 \div 400$  ГПа, однак нижче ніж для сілнотекстурованих плівок [43]. Це можна пояснити, як показано в [44], складом плівок, які, за даними Оже-аналізу, містили досить багато домішок азоту, кисню і вуглецю.

При розпилюванні диборидів перехідних металів в суміші аргону з азотом формування плівок з аксіальної текстурою (00.1) не відбувалося. Вплив парціального тиску азоту в робочій суміші на утворення диборидів  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  досліджено в роботах [47,48], в яких показано, що утворюються багатофазні плівки  $\text{MeB}_2$  і  $\text{BN}$ . В результаті відбувається зниження твердості і модуля пружності нанокомпозитних плівок в порівнянні з текстурованими плівками  $\text{MeB}_2$ . Порівняльний аналіз плівок, що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) з аморфними плівками, показав, що стовпчасті наноструктурні плівки мають значення твердості і модуля пружності в  $1,5 \div 2$  рази вище, ніж плівки, що не мають такої орієнтації.

У ряді робіт був проведений порівняльний аналіз, який показав, що для плівок  $\text{TiB}_2$  [17], що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1), значення твердості мали величину  $\sim 33 \div 36$  ГПа при модулі пружності  $330 \div 365$  ГПа проти  $20,1$  ГПа і

126 ГПа, відповідно, для плівок в аморфному стані. Інші автори [49] для квазібінарної системи Ti-W-V довели, що найбільші значення твердості і модуля пружності показали плівки, які мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) 37,9 ГПа і 317 ГПа проти 27,3 ГПа і 291 ГПа, для наноструктурних нетекстурованих плівок. В продовження роботи [50] автори провели порівняльний аналіз структурних даних з результатами дослідження твердості і модуля пружності отриманих плівок методом наноіндентування. Вони показали, що при підвищенні ступеня структурного упорядкування покриття, яке спостерігається в інтервалі температур конденсації (300÷700°C) відбувається безперервне зростання твердості і модуля пружності від  $H = 28,6$  ГПа і  $E = 290$  ГПа при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  до  $H = 34,6$  ГПа і  $E = 323$  ГПа при  $T_s = 700^\circ\text{C}$ . До 300°C плівки перебували в кластерному стані, при цьому значення їх твердості і модуля пружності знаходилися в межах  $H = 13 \div 19$  ГПа і  $E = 160 \div 200$  ГПа, що вказувало на залежність їх характеристик від розмірного фактора.

Аналогічні результати спостерігалися також для диборида хрому. В роботі [38] сильнотекстуровані плівки у напрямку  $\langle 00.1 \rangle$  мали нанотвердість в межах 42 ÷ 49 ГПа, проти 33 ГПа [47] і 27 ÷ 28 ГПа [41] зі слабо вираженою аксиальною текстурою, при якій вісь «С» збігається з напрямком зростання покриттів. Отримані результати перевершують також в 1,5 ÷ 2,0 рази значення твердості (21 ГПа [46]) в порівнянні з масивним станом. Подібні результати отримані нами для плівок диборидів танталу і гафнію: плівки зі стовбчастою структурою і текстурою (00.1) мали твердість ~ 44 ГПа [51], проти 28 ГПа [46] в масивному стані.

Також в роботах [51,52] показано, що має місце явно виражена залежність механічних властивостей покриттів диборидів гафнію і танталу від їх структурного стану і складу (рис.9).

## 2.2 Вплив структури на фізико-механічні характеристики плівок диборидів танталу

Рентгеноструктурні дослідження фазового складу плівок диборида танталу (рис. 10) показали, що в залежності від умов отримання формувалися плівки різного структурного стану від аморфноподібного до нанокристалічного текстурованого. Аналогічні результати були отримані для плівок диборидів гафнію [15]. При заземленій підкладці і при подачі на неї потенціалу зміщення (-50 В) і температурі підкладки 500°C формувалися текстуровані плівки з переважним зростанням нормаллю до площини (00.1), близькі за складом до стехіометричній фазі  $TaB_2$  (структурний тип -  $A1B_2$ , просторова група симетрії -  $R\bar{6}/mmm$ ) (рис. 10 а, б).

Параметри решітки істотно відрізнялися від табличних значень ( $a = 0.30981$  нм,  $c = 0.32266$  нм), параметр  $a$  змінювався в межах 0.3157-0.34 нм, параметр  $c$  – 0.3271-0.3333 нм. Розмір нанокристалітів змінювався в межах від 24 до 42 нм. Зі збільшенням їх значень росла досконалість текстури формувалися покриттів. Подача на підкладку негативного потенціалу зміщення (-25 В) без підігріву підкладки привела до істотної зміни структури і складу одержуваних покриттів. Формувалася аморфноподібна фаза  $TaB_2$  (рис. 10 г), з розміром кристалітів 0.9 нм.

Підігрів підкладки до 300°C при подачі негативного потенціалу зміщення призводить до формування аморфно-кристалічної плівки (рис. 10в) з розмірами нанокристалітів приблизно рівним 5 нм (за формулою Шеррера) і 6.7 нм (за методом апроксимації). При заземленому підкладкотримачі і температурі підкладки 500°C відбувається подальше зростання текстури площиною (00.1) і процес кристалізації плівки, що призводило до збільшення розміру кристаліта до 24 нм (за формулою Шеррера) і до 15.5 нм (за методом апроксимації), що підтверджує достовірність отриманих результатів. Подача потенціалу зміщення (-50 В) при температурі підкладки 500°C призводить до подальшої кристалізації плівки і формування нанокристалічної текстурованої плівки площиною (00.1) з розмірами кристалітів 30 ÷ 40 нм.

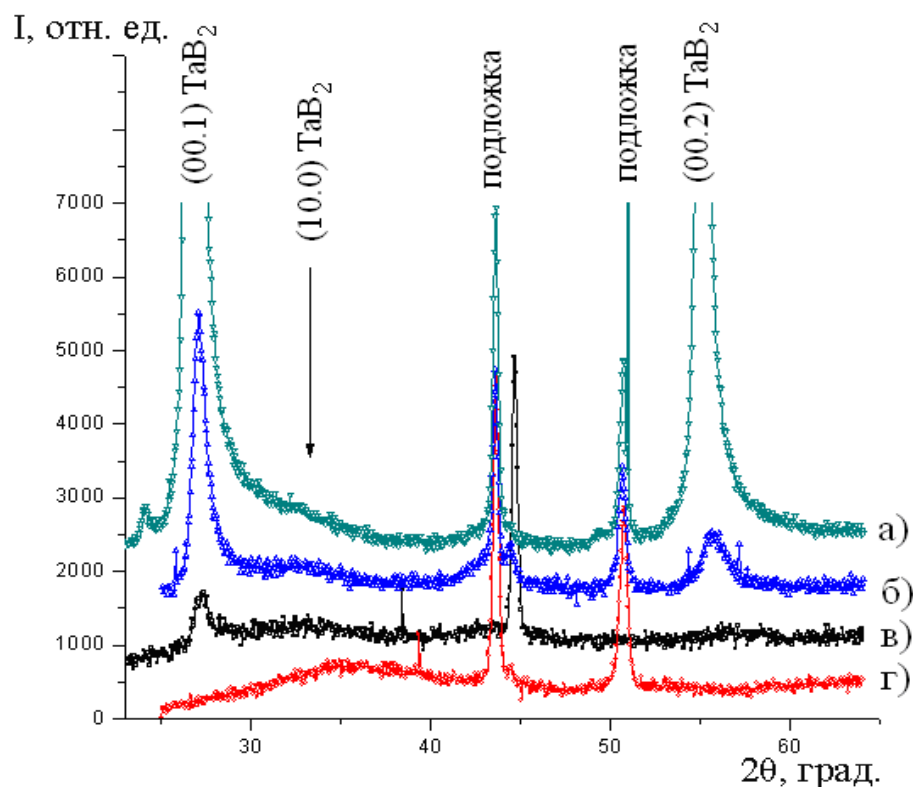


Рисунок 10 – Дифрактограми плівок диборида танталу: а) сільнотекстурована нанокристалічна; б) слаботекстурована нанокристалічна; в) аморфно-кристалічна; г) аморфноподібна.

Дослідження фізико-механічних властивостей показало істотну відмінність характеристик плівок, що мають різну структуру (рис. 11).

У табл. 1 наведені результати досліджень складу, субструктури і фізико-механічних характеристик диборида танталу. Порівнюючи відповідні значення нанотвердості і модуля пружності покриттів різної структури – від аморфноподібної до нанокристалічної з текстурою зростання площиною  $[00.1]$ , можна стверджувати, що структурний стан є визначальним при формуванні їх фізико-механічних властивостей. Аналогічну залежність ми раніше спостерігали для плівок диборидів гафнію [15].

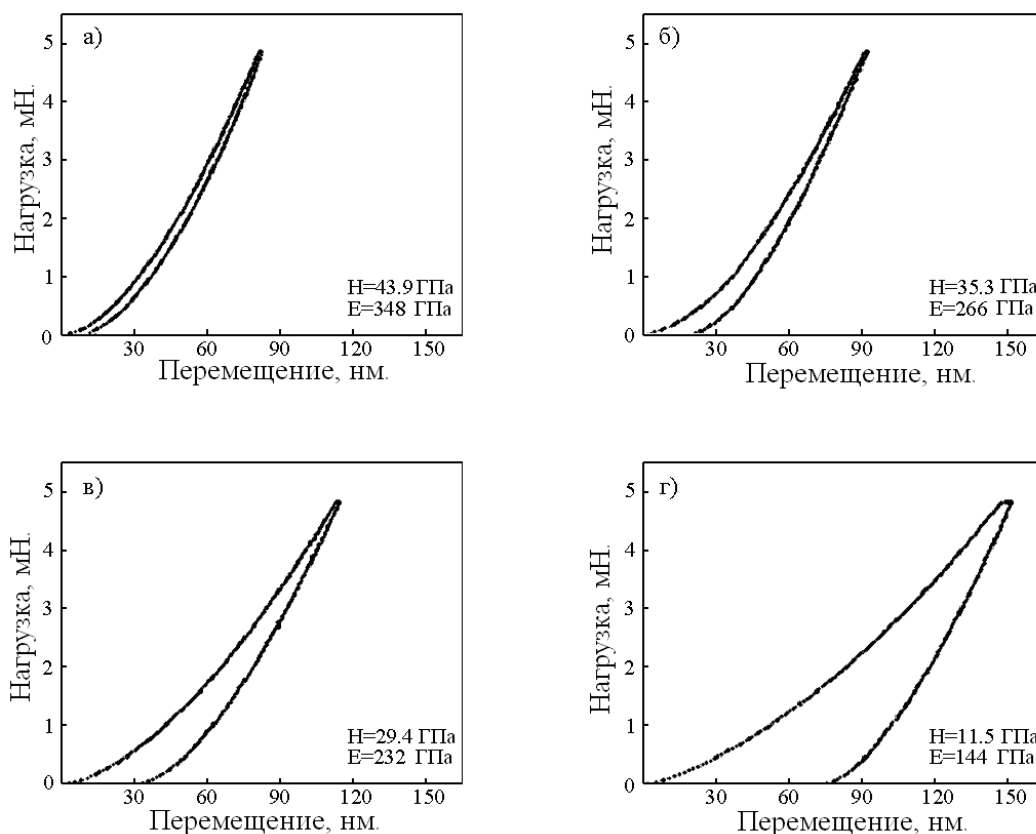


Рисунок 11 – Діаграми впровадження індентора Берковича плівок диборида танталу, мають різну структуру: а) наноструктурна сілнотекстурована; б) наноструктурна слаботекстурована, в) аморфно-кристалічна, г) аморфноподібна

Аморфноподібні покриття за своїми фізико-механічними характеристиками істотно відрізнялися від плівок в нанокристалічному стані.

Твердість покриттів 11.5 ГПа (при зміщенні -25 В) виявилася значно нижче її значення для масивного стану диборида танталу стехіометричного складу (25 ГПа [19]), при цьому модуль пружності плівок також виявився нижче – 144 ГПа і 262 ГПа відповідно. Відношення атомної концентрації В/Та при дослідженні методом ВИМС для аморфноподібних плівок становило  $1.4 \div 1.6$ , при цьому відбувається зниження твердості і модуля пружності.

Значення відношення величин твердості до модуля пружності, що характеризує індекс пластичності, тобто здатність матеріалу до зміни розмірів і форми в процесі деформації для покритті, отриманих при різних умовах напилення, змінювалися від 0.13 для текстурованих плівок, до 0.08 для аморфно-кристалічних.



Таблиця 1 – Склад, субструктура та фізико-механічні характеристики плівок диборида тантала

Товщина плівки, нм	Зсув, В	Температура підкладки, °С	Склад за ВІМС	Розмір нано-кристалітів, нм		Е, ГПа	Н, ГПа	Н/Е
				метод Шеррера	метод апроксимації			
Підкладка						$209 \pm 13$	$5.3 \pm 0.5$	0.025
Масивний стан						262	$25 \pm 0.42$	0.095
$1150 \pm 150$	- 50	500	2.2-2.6	42	38	$348 \pm 33$	$43.9 \pm 5.7$	0.13
$1000 \pm 150$	0	500	1.96	24	15.5	$266 \pm 15$	$35.3 \pm 2.2$	0.13
$1000 \pm 100$	- 25	300	1.8	5-10	6.7	$232 \pm 21$	$29.4 \pm 3.2$	0.1
$900 \pm 150$	- 25	100	1.4-1.6	1	0.9	$144 \pm 13$	$11.5 \pm 1.7$	0.08

Підігрів підкладки до температури 300°C призводить до процесу кристалізації синтезованих плівок і формування аморфно-кристалічних плівок з розмірами кристалітів близько 5-10 нм, що призводить до різкого зростання твердості до 29.4 ГПа і модуля пружності до 232 ГПа. При заземленому підкладкотримачі і температурі підкладки 500°C (рис. 10 б) відбувається подальший процес кристалізації, що приводить до зростання кристалітів з розміром від 15 до 24 нм і формування текстури зростання з площиною (00.1). При цьому, ставлення атомної концентрації В/Та за методом ВІМС становила 1.96, що в межах похибки відповідало стехіометричеськой фазі TaV<sub>2</sub>. Збільшення значення потенціалу зміщення на підкладці супроводжувалося підвищенням ступеня текстурування покриттів і збільшенням розмірів нанокристалітів. Отримані текстуровані покриття зі стовбчастою структурою демонстрували підвищення значень нанотвердості і модуля пружності відповідно від 35 ГПа і 266 ГПа (заземлена підкладка) до 44 ГПа і

348 ГПа (потенціал зсуву – 50 В). Вимірювання відносин атомних концентрацій В/Та для сильнотекстурованих плівок показує, що відносна концентрація по бору вище на  $10 \div 30\%$  в порівнянні зі значенням для вихідного порошку мішені, що відповідає відношенню  $V \text{ Ta} \approx 2.2 \div 2.6$ , про що раніше повідомлялося для плівок диборида гафнію [15], і яке корелювало зі значенням для плівок  $\text{TiB}_{2.4}$  (48.5 ГПа) [4]. Нанотвердність плівок також була визначена за методом Олівера і Фарра. Також автори [20] відзначають аномально високе значення величини пружного відновлення (82%), що корелює з результатами для плівок  $\text{TaB}_2$  (88%) [12] і  $\text{HfB}_2$  (87%) [14, 15].

Порівняльний аналіз фізико-механічних характеристик нанокристалічних, аморфно-кристалічних і аморфноподібних плівок диборидів перехідних металів показав, що нанокристалічні плівки за своїми характеристиками перевершують аморфно-кристалічні і аморфні. Причому, «надстехіометричні» покриття за своїми показниками перевершують стехіометричні, що дає можливість судити про визначальну роль ковалентного зв'язку В-В при їх синтезі.

Сильнотекстуровані плівки диборидів перехідних металів, що отримані при потенціалі зміщення -50 В (ПС) або +50 В (ВЧ) і температурі підкладки 500-550°C [4] мали найбільш високі значення нанотвердості:  $H_v = 44$  ГПа ( $\text{CrB}_2$ ), 44 ГПа ( $\text{HfB}_2$ ), 8,5 ГПа ( $\text{TiB}_2$ ), 44 ГПа ( $\text{TaB}_2$ ). Дослідження складу показали збільшення концентрації по бору для  $\text{TiB}_2$  [38-40],  $\text{TaB}_2$  і  $\text{HfB}_2$  в межах  $V/\text{Me} = 2.2-2.6$ , що, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури плівок (утворенням додаткового зв'язку В-В (і/або В-Ме)) диборидів перехідних металів [52], що приводить до збільшення нанотвердості в порівнянні зі стехіометричними плівками відповідно:  $H_v = 33$  ГПа ( $\text{CrB}_2$ ), 36 ГПа ( $\text{HfB}_2$ ), 37 ГПа ( $\text{TiB}_2$ ) і 35 ГПа ( $\text{TaB}_2$ ).

### **2.3 Ефект надтвердості плівок диборидів перехідних металів**

У роботах С. Mitterer і Р. H. Mayrhofer [20] запропонована модель (рис. 12), згідно з якою надстехіометричні плівки мають колонки шириною  $\sim 20$  нм, які складені з менших стехіометричних підколон  $\text{TiB}_2$  із середнім діаметром  $\sim 5$  нм,

розділених тонкою В-фазою, товщиною 1-2 моношару, чим автори і пояснювали підвищену твердість. Склад «overstoichiometric» плівок диборида титану  $\text{TiB}_{2.4}$  був визначений за довжиною хвилі дисперсійним електронним дослідним аналізатором (ЕРМА).

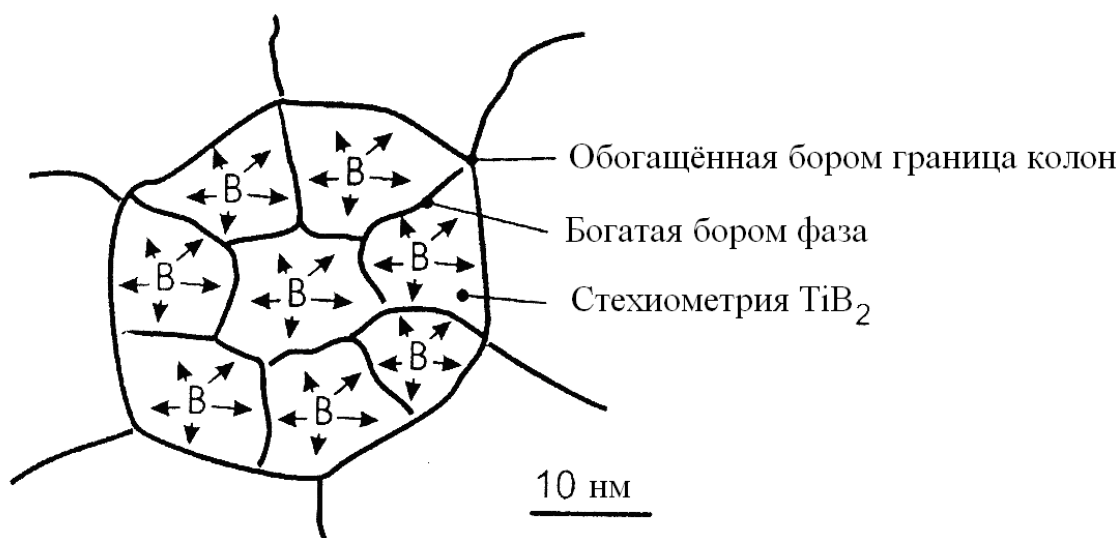


Рисунок 12 – Схематичне зображення текстури зростання (00.1) з шириною колони 20 нм, і формування В-В-зв'язків з орієнтацією  $\langle 00.1 \rangle$  [20].

Таким чином, таке завищення відносної концентрації по бору суперечить діаграмі фазового рівноваги і, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури диборидів перехідних металів.

Питання формування «сверхстехиометрії» по бору, на наш погляд, залишається відкритим, так як при розпилюванні стехіометричної мішені  $\text{TiB}_2$  не зрозуміло, звідки може взятися надлишок по бору, якщо утворюються стехіометричні субзерна  $\text{TiB}_2$  за схемою рис. 12.

Як відомо, методи дослідження складу (ЕРМА, ВІМС, ЕОС) засновані на різних фізичних процесах, при цьому всі вони є непрямими, тобто залежними від електронної структури і енергії зв'язку [18]. При дослідженні складу надтвердих плівок диборидів танталу (43.9 ГПа) і гафнію (44 ГПа) відмічено посилення вторинної іонної емісії (ВІЕ) по бору на  $\sim 20\%$  в порівнянні з еталонним зразком (мішенню). При цьому ВІЕ  $\text{Ta}^+$  і  $\text{Hf}^+$  були практично такі ж як і з мішеней  $\text{TaB}_2$  і

$\text{HfB}_2$ , що в результаті призводило до того, що в надтвердих плівках співвідношення  $\text{B}/\text{Me}$  було більше 2, що суперечило діаграмі фазового рівноваги.

Отримані результати можна також якісно пояснити в рамках обмінних теорій ВІЕ, використовуючи одну з моделей ВІЕ, що показують, що збільшення ступеня іонізації  $\text{B}^+$  можна пояснити посиленням «ковалентного зв'язку»  $\text{B}-\text{B}$ .

Склад тонких плівок найбільш доцільно досліджувати комплексом методів, що включає ВІМС, що дозволяє отримати нову важливу інформацію про склад і властивості плівкових наноструктур.

Тому, для підтвердження отриманих результатів визначення елементного складу плівок диборидів перехідних металів був використаний метод оже-електронної спектроскопії. Як еталон використаний монокристал  $\text{HfB}_2$ .

Фрагменти диференціальних оже-електронних спектрів, що зареєстровані після іонного травлення стехіометричного монокристала  $\text{HfB}_2$  і на надтвердій плівці  $\text{HfB}_x$  (44 ГПа) на сталі наведені на рис. 13. Результати кількісної обробки цих спектрів наведені в табл. 2.

Для нанокристалічної тонкої плівки  $\text{Hf}-\text{B}$  дослідженої методом ЕОС відношення оже-електронних спектрів з високою роздільною здатністю оже-переходів  $\text{B}_{\text{KLL}}$  до  $\text{Hf}_{\text{MNN}}^+$  одно 2.7, що корелює з результатами, отриманими ВІМС. Ми вважаємо, що при розпилюванні стехіометричної мішені  $\text{TaB}_2$  і доданому потенціалі -50 В утворюється нанокристалічна надтверда плівка з колонкової структурою. Для отримання таких плівок потрібна додаткова енергія, яка може бути доставлена на підкладку при підвищеній температурі (близько  $500^\circ\text{C}$ ) або при підвищеній енергії падаючих частинок на ростову поверхню (-50 В на підкладці).

Наші вимірювання відносного змісту елементів  $\text{B}/\text{Hf}$  і  $\text{B}/\text{Ta}$  виконані методами оже-спектроскопії та мас-спектрометрії показали надмірний вміст бору в порівнянні зі стехіометричним для зразків з колонкової (стовбчастою) структурою. Такий результат можна пояснити, вважаючи, що в проміжках між стехіометричними колонами, що володіють надтвердістю, розташовуються фази боридов з ковалентними зв'язками  $\text{B}-\text{B}$ . Тобто, надвисока міцність боридних сполук  $\text{HfB}_2$  і  $\text{TaB}_2$  в умовах формування плівок з підвищеною енергією падаючих частинок може

бути пов'язана зі зміною енергії зв'язку В-В.

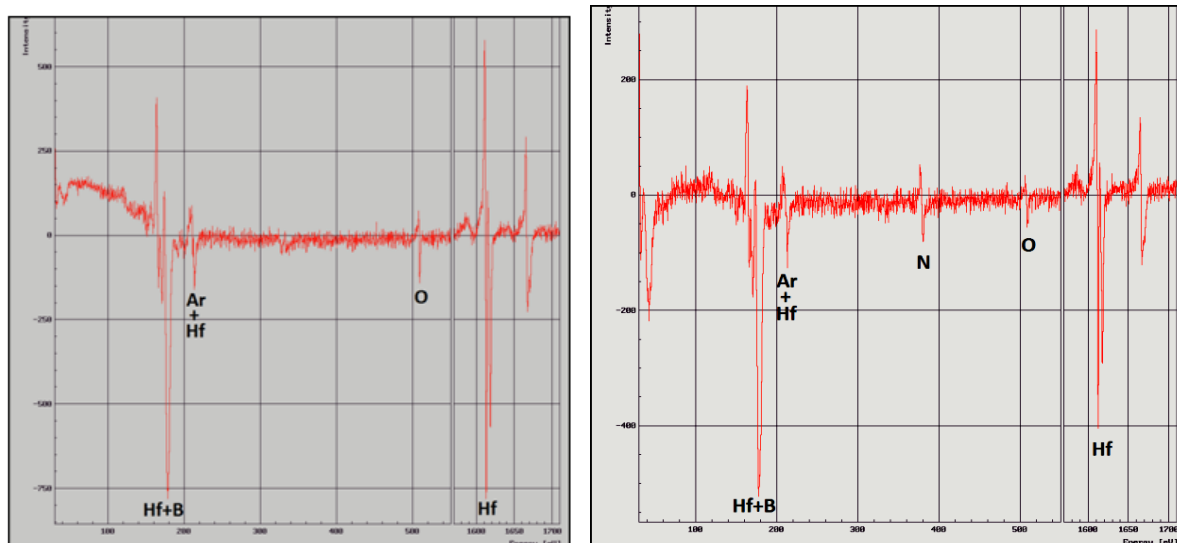


Рисунок 13 – Фрагменти диференціальних оже-електронних спектрів з високою роздільною здатністю, що містять групи оже-пиків В і Hf, зареєстровані після іонного травлення на стехіометричному монокристалі  $\text{HfB}_2$  (а); для  $\text{HfB}_x$  надтвердого покриття на сталі, колір «металік» (б) [14].

Таблиця 2 – Результати визначення складу монокристала  $\text{HfB}_2$  і тонкої нанокристалічної плівки  $\text{HfB}_x$  методом оже-електронної спектроскопії.

Зразок	Концентрація, ат.%					Відношення В/Hf за ЕОС
	В	С	Н	О	Hf	
Монокристал $\text{HfB}_2$	66.7	-	-	-	33.3	2.0
Нанокристалічна плівка Hf-B на сталій підкладці	70.8	-	2.2	0.9	26.1	2.7

Механізм утворення зв'язку за типом  $\text{AlB}_2$  полягає в наступному. Атоми компонента В, які мають  $s^2p^1$ -конфігурацію, в збудженому стані утворюють три гібридних  $sp^2$ -орбіталі, що розташовані під кутом  $120^\circ$  одна до іншої. Перекриття таких орбіталей призводить до появи зв'язків В-В  $\sigma$ -типу і утворення плоских гексагональних сіток. Ці сітки чергуються з щільноупакованими моношарами металу (Hf, Ta).

Розподіл електронів в атомі бору  $1s^22s^22p^1$  (рис. 14 а) вказує на наявність

єдиного неспареного  $2p$  електрона на зовнішній орбіті, що володіє трьома  $p^3$ -функціями, придатними для зв'язку, що обумовлює здатність атомів бору до міцного ковалентного зв'язку, як у власних кристалах, так і при з'єднанні його з перехідними тугоплавкими металами, і виражається в утворенні в решітці боридів характерних ланцюжків і сіток з атомів бору, що з'єднані один з одним міцними ковалентними зв'язками [22].

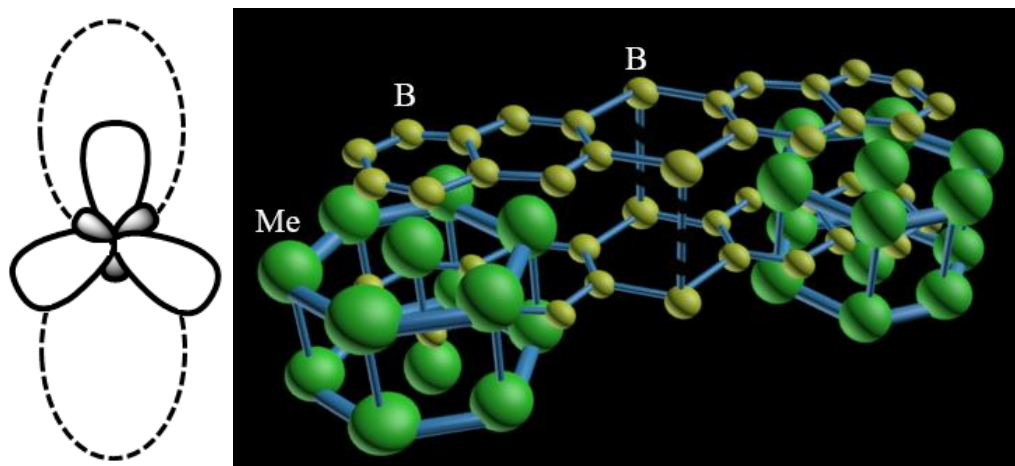


Рисунок 14 – Утворення трьох гібридних хмар  $sp^2$  і вакантної  $p_z$  орбіталі атома бору (а), схема хімічних зв'язків стехіометричних плівок диборидів перехідних металів і утворення зв'язків B-B (б)

При утворенні бориду танталу або гафнію атом бору, який має в ізольованому стані конфігурацію валентних електронів  $s^2p$ -, по-перше, прагне придбати більш стійку конфігурацію  $sp^2$  внаслідок одноелектроного  $s \rightarrow p$  переходу, що в підсумку призводить до формування стехіометричних плівок диборидів перехідних металів.

Ми припускаємо, що підвищення енергії падаючих на поверхню іонів (гафній, бор) сприяє переходу їх в збуджений стан  $Hf^*$  ( $6s^{14}f^{14}5d^3$ ) і  $B^*$  ( $2s^12p^2$ ). Валентні електрони атома гафнію в збудженому стані ( $6s^{15}d^3$ ) можуть перейти на  $2p_z$ -оболонку атома бору (рис. 5 а) відповідно до класичної теорії валентності Григоровича-Більця [23], утворюючи сильний ковалентний зв'язок між металом і бором з переважним напрямком росту кристалу по осі  $z$ , і формуванню ковалентного зв'язку B-B по межах субзерен.

Таким чином, «ефект надстехіометрії» пов'язаний з утворенням додаткового зв'язку В-В, що утворюється в міжзереному просторі, що приводить до виникнення надтвердих покриттів.

Твердість аморфноподібних покриттів (11.5 ГПа) виявилася значно нижче її значення для масивного стану диборида танталу стехіометричного складу (25 ГПа) [19]. Модуль пружності плівок також виявився нижче – 144 ГПа і 262 ГПа відповідно. Відношення атомної концентрації В/Та при дослідженні методом ВІМС для аморфноподібних плівок склало  $1.4 \div 1.6$ , що можна пояснити великою кількістю обірваних та ще несформованих хімічних зв'язків, характерних для аморфноподібного стану.

## ВИСНОВКИ

У роботі проаналізовані умови формування тонких покриттів тугоплавких сполук: карбідів, нітридів і боридів перехідних металів. Продемонстровано залежність структури, що формується, і відповідно властивостей покриттів від енергетичних умов отримання покриттів. Описані особливості синтезу захисних покриттів твердих і надтвердих матеріалів.

Залежно від енергетичних умов формування плівки і покриття можуть перебувати в аморфному, нанокристалічному і нанокристалічному з переважною (волокнистої) структурою станах. Для нітридних покриттів перехідних металів можливі два напрямки переважного зростання площиною (111) або (200): площа (111) є площиною найбільш щільної упаковки для NaCl структури, в той же час площа (200) є найбільш відкритим напрямком каналоутворення.

Особливості формування структури і властивостей, багатокомпонентних високоентропійних покриттів TiAlCrYN, TiAlSiCuN, TiHfSiN, і ін. показали, що відбувається формування твердого розчину заміщення з текстурою зростання з площиною (111) або (200). При синтезі Ti-Zr-Si-N покриттів відбувається формування текстури зростання (Zr, Ti) N (111) з розміром кристалітів 10-12 нм. Відзначається збільшення нанотвердості до 40,8 ГПа в порівнянні з однокомпонентними TiN і ZrN. Відповідна тенденція зберігається для багатокомпонентних високоентропійних покриттів – відбувається формування текстури (111) і збільшення нанотвердості до 44,3-48,6 ГПа. Переважний напрямок росту нітридних багатокомпонентних і високоентропійних покриттів визначається складним механізмом взаємодії «кінетичних» ефектів, які пов'язані з самим процесом зростання.

Плівки диборидів перехідних металів (структурний тип  $AlB_2$ ) також, як і перераховані вище, в залежності від енергетичних умов їх синтезу, формувалися від аморфних до нанокристалічних, і нанокристалічних з переважною орієнтацією і мають столбчатую структуру. Для плівок диборидів перехідних металів мала місце переважна орієнтація зростання (00.1). Показано, що формування структури плівок



диборидів перехідних металів теж визначається терморадіаційним ефектом, тобто енергією падаючих частинок і температурою підкладки. З аналізу випливає, що найбільш високі фізико-механічні характеристики мали плівки з переважною орієнтацією (0001) і стовбчастою структурою. Сильнотекстуровані «надстехіометричні» плівки диборидів танталу, гафнію і титану мали найвищі значення нанотвердості 43,9, 44 і 48,5 ГПа відповідно, що, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури (утворення додаткового зв'язку В-В (і/або В-Ме )) плівок диборидів перехідних металів. Також можна відзначити аномально високі значення величини пружного відновлення для плівок диборидів титану (82%), танталу (88%) [12] і гафнію (87%), які близькі до алмазу (100%), що говорить про їх високі зносостійкі характеристики.

Дано пояснення надтвердих плівок диборидів перехідних металів. Утворення надтвердих плівок, що володіють стовбчастою структурою, які є стехіометричними, відбувається при підвищеній енергії частинок (бору і металу) і викликано зміною їх енергії зв'язку. Отриманий в експериментах ВІМС і оже-спектрометрії ефект «надстехіометрії» за бором для плівок зі стовбчастою структурою зумовлений аморфно-кристалічною фазою, що формується в міжзереному просторі.

Пропонується гіпотеза, згідно з якою «ефект надстехіометрії» плівок диборидів перехідних металів пов'язаний з утворенням додаткового зв'язку В-В (і/або В-Ме), що утворюється в міжзереному просторі, що, в свою чергу, призводить до виникнення надтвердих формованих покриттів.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, *Успехи физических наук*, No.1: 35-64 (2009).
2. R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau, and J. Bates, *J. Mater. Sci.*, 35: 2799-2806 (2000).
3. Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник / Р.А. Андриевский, П.И. Спивак. - Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с.
4. A.A. Goncharov, *Phys. Met. Metallogr.*, **111**, No.3: 314 (2011).
5. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев, *Успехи химии*, **83**, No.11: 1027-1061 (2014).
6. U.C. Oh, J. H. Je, and J.Y. Lee, *J. Mater. Res*, 10, No.3: 634-639 (1995).
7. Н.Н. Yang, J. H., and K.-B. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.* No.14: 1635-1637 (1995).
8. M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, *Thin Solid Films*, **345**: 263-269 (1999).
9. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, *Вопросы атомной науки и техники*, No.3: 87-95(2004).
10. V. Valdova, *J. Alloys Compd.*, **219**, No.1-2: 83-87 (1995).
11. J. Musil, P. Banoch and P. Zeman, *Plasma surface Engineering and its Practical Applications. Research signpost Publisher. USA*, 463 (2007).
12. E. Penilla, J. Wang, *J. of Nanomater.*, **2008**: 9 ID 267161 (2008).
13. G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2223.
14. P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6234.
15. D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall, I. Petrov, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9086.
16. L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5395.
17. P. Panich, S. Wangyao, and P. Hannongbua, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, No.13: 117 – 124 (2006).

18. J.-E. Surdgren, *Thin solid Films*, **128**: 21–44 (1985).
19. А.А. Козьма, С.В. Малыхин, О.В. Соболев. *Физика металлов и металловедение*, **87**, No.3: 30-33 (1999).
20. V. Braic, M. Braic, G. Balaceanu, A. Pavelescu, and A. Vladescu, *Rom. Rep. Phys.*, **55**, No.3: 275-282 (2003).
21. R.S. Rawat, P. Lee, T. White and S. Lee, *27<sup>th</sup> EPS conference on Contr. Fusion Plasmas Phys. Budapest*, **24B**: 484-487 (2000).
22. O. Wilhelmsson, *Wilhelmsson O., ACTA universitatis upsaliensis Uppsala*, (2007).
23. Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, and Y. Muramatsu, *Surf. Coat. Technol.*, **193**: 345-349 (2005).
24. H. Zeman, J. Musil, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, No.3: 646-649 (2004).
25. J. Suna, J. Musil, V. Ondok, and J. H. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 6293-6297 (2006).
26. M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, and K. Nogi, *Surf. Coat. Technol.*, **174-175**: 261-265 (2003).
27. X.D. Zhang, W.J. Meng, W. Wang, L.E. Rehn, P.M. Baldo, and R.D. Evans, *Surf. Sci. Technol.*, **177-178**: 325-333 (2004).
28. J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 3886-3895 (2006).
29. O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, and V.M. Beresnev, *Phys. Met. Metallogr.*, **112**, No.2: 188–195 (2001).
30. А.Д. Погребняк, М.В. Каверин, В.М. Береснев, *Журнал технической физики*, **84**, No.1: 86-93 (2014).
31. A.D. Pogrebnyak, A. Pshyk, V.M. Beresnev, and B.R. Zhollybekov, *J. Frict. Wear*, **35**, No.1: 55–66 (2014).
32. V. Ivashenko, S. Veprek, A.D. Pogrebnyak, and B. Postolnyi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**: 11 (2014).

33. A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryana, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev. And O.V. Sobol, *Mater. Chem. Phys.*, **147**, No.3: 1079-1091 (2014).
34. А.А. Гончаров, Г.К. Волкова, В.А. Коновалов, В.В. Петухов. *Металлофиз. новейшие технол.*, No.12, (2006).
35. А.А. Гончаров, В.А. Коновалов, В.А. Ступак, *Письма в ЖТФ*, No.5: 17-п. (2007).
36. А.А. Гончаров, В.А. Петухов, Д.Н. Терпий, П.И. Игнатенко, В.А. Ступак, *Неорганические материалы*, **41**, No.7: (2005).
37. А.А. Гончаров, В.В. Петухов, Д.С. Чайка, *Физика металлов и металловедение*, (2005).
38. K.L. Dahm, L.R. Jordan, J. Haase, and P.A. Dearnley, *Surf. Coat. Tech.*, **108–109**: 413–418 (1998).
39. E. Kelesoglu, C. Mitterer, *Surf. Coat. Tech.*, **98**: 1483 (1998).
40. A.A. Goncharov, *Phys. Solid State*, **50**, No.1: 163–167 (2008).
41. Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore, *Физика твердого тела*, **45**, No.6: 1122-1129 (2003).
42. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, No.6: 2661 – 2669 (1986).
43. F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Tech.*, **175**: 744 – 781 (2003).
44. Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Коблев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский, *Физика твердого тела*, **39**, No.10: 1859 – 1864 (1997).
45. Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский, *Физика твердого тела*, **42**, No.4: 741 – 746 (2000).
46. Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий, *Тугоплавкие соединения (справочник)*. 2-е изд. М., «Металлургия», 560 (1976).
47. Д.В. Штанский и др. *Физика твердого тела*, **47**: 242 (2005).
48. А.А. Гончаров, В.В. Петухов, С.Н. Дуб, В.А. Коновалов, *Физика металлов и металловедение*, No.4: (2008).

49. О.В. Соболев, С.Н. Дуб, О.Н. Григорьев, А.Н. Стеценко, А.А. Подтележников, *Сверхтвёрдые материалы*, No.5:38-47 (2005).
50. О.В.Соболев, *Физика твёрдого тела*, **49**, No.6: 1104-1110 (2007).
51. A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V.Agulov, and V.V.Petukhov, *J. Superhard Mater.*, **37**, No.6: 422–428 (2015).
52. А.И. Бажин, А.А. Гончаров, А.Д. Погребняк, В.А. Ступак, С.А. Гончарова, *Физика металлов и металловедение*, **117**, No.6: 594-601 (2016).
53. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G., Greenec J.E., Petrov J. Self – organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films // *App. Phys. Lett.* 2005. V. 86. № 13. P. 131909-131923.
54. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman, Clements H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Mat. Sci.* 2006. V. 51. № 8. P. 1032-1114.
55. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Дуб С.Н., Ступак В.А., Петухов В.В. Структура, состав, и физико-механические характеристики пленок диборида тантала // *ФММ*. 2009. Т. 107. № 3. С. 303-308.
56. Дуб С.Н., Гончаров А.А., Петухов В.В. Влияние азота на механические свойства тонких пленок системы Ta-B-N // *Сверхтвердые материалы*. 2009. № 2. С. 3-11.
57. Дуб С.Н., Гончаров А.А., Пономарев С.С., Филиппов В.Б., Толмачева Г.Н., Агулов А.В. Механические свойства нанокристаллических тонких пленок тонких пленок HfB<sub>2,7</sub> // *Сверхтвердые материалы*. 2011. № 3. . 9-19.
58. Гончаров А.А., Дуб С.Н., Агулов А.В. Структура, состав и физико-механические характеристики пленок HfB<sub>2</sub> и Hf-B-N // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т.114. № 1. С. 105-112.
59. Черепин В.Т. Ионный зонд. К.: Наукова думка, 1981. - 328 с.
60. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). - М.: Металлургия, 1976. 560 с.
61. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.:Наука, 1988. 296 с.